

量子化学的研究现状、发展趋势与展望^{*}

徐 昕 王南钦 吕 鑫 张乾二

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 本文通过对最近三届量子化学 Sanibel 国际研讨会和全国量子化学第5届学术讨论会会议内容的对比,评述了当前国际、国内的量子化学研究现状与发展趋势,并粗浅地探讨了我国量子化学的发展战略。

关键词 量子化学 综述

Present Situation, Progress and Prospects of Quantum Chemistry

Xu Xin Wang Nanqin Lu Xin Zhang Qianer

(State Key Laboratory of Physical Chemistry on Solid Surfaces,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract After a comparison between the contents of the Fifth National Congress on the Quantum Chemistry and those of the last three Quantum Chemistry Sanibel Symposia, we tentatively discuss the present situation, progress and prospects of quantum chemistry.

Key words quantum chemistry; review

一、引 言

量子化学是应用量子力学基本原理和方法讨论化学问题的化学分支学科。所谓的化学问题从静态看主要是结构与性能关系的探讨;从动态看主要涉及分子间的相互作用、相互碰撞与相互反应等。目前,化学及其相邻学科正朝着推理化、定量化、微观化的方向发展。量子化学方法直接讨论分子的结构与性质之间的关系,这使它成为许多涉及研究分子层次的其它学科的基础。量子化学向这些学科的渗透,形成一些边缘或交叉的新学科,促进了量子化学及相关学科的共同发展。今天,化学键理论不仅是无机化学的理论基础,而且在阐明有机化学的结构和反应活性等方面发挥了重大的作用。量子化学的概念和计算方法在化学动力学、催化、电化、生物、药物等方面的重要应用,产生了一个个崭新的学科分支——微观反应动力学、量子催化、量子电化、量子生物和量子药物等,而量子化学与谱学的结合进行结构分析,更是现代化学实验技术必不可少的重要方面。量子化学与生命科学、材料科学的交叉

收稿:1995年1月,收修改稿:1995年6月

^{*} 国家自然科学基金资助

与结合必将有力地推动分子生物学、新材料的“分子设计”在量子化学理论的指导下向纵深发展,体现出量子化学巨大的实用价值。展望未来可以预期,量子化学的运用会解决更多的实际问题。

国际上,理论化学已发展成为二级学科^[1],而量子化学则是理论化学的核心。量子化学就其内容可分为基础理论、计算方法和应用三大部分。三者之间相辅相成。其中计算方法是基础理论与实际应用之间的桥梁;基础理论只有通过应用才能获得生命力,验证其正确性;而在具体应用中又将碰到新问题,产生新思想,提出新理论。本文将通过对最近三届量子化学 Sanibel 国际研讨会和全国量子化学第5届学术讨论会会议内容的对比,就量子化学的三大部分来说明量子化学现状与发展趋势,探讨量子化学应优先发展的前沿问题。

二、国际上量子化学的研究现状与发展趋势

Sanibel 会议是量子化学大师 P.O. Löwdin 教授主持下的年会,讨论内容基本分原子、分子和凝聚态物质理论,计算方法,量子生物与量子药物三大类。其中量子生物与量子药物类单独成册。

1990 年第 30 届 Sanibel 会议的主题是^[2]: 1)分子光谱中的有序和混沌; 2)分子间相互作用力; 3)电子结构方法与应用; 4)量子分子动力学; 5)密度函数理论与应用; 6)现代价键理论; 7)大体系的电子相关; 8)传播子方法; 9)分子光谱理论; 10)散射; 11)反应势能面。量子生物及量子药物 1990 年 Sanibel 会议的主题是^[3]: 1)分子设计; 2)蛋白质、核酸的结构与活性; 3)生物分子动力学。

1991 年第 31 届 Sanibel 会议的主题是^[4]: 1)缺电子分子; 2)与时间有关的理论方法; 3)强场下的分子; 4)电子结构理论方法; 5)大体系的现代处理方法; 6)电荷转移; 7)溶剂效应; 8)大体系的电子相关。量子生物学和量子药物研讨主题是^[5]: 1)生物分子的结构与活性; 2)量子理论在生物分子中的应用; 3)光合体系的研究; 4)电荷转移。

1992 年第 32 届 Sanibel 会议的主题是^[6]: 1)35 年来电子结构理论的进展; 2)密度矩阵及 1955 年的其它发现; 3)非 Born-Oppenheimer 方法; 4)天体原子与天体分子; 5)光致现象; 6)分子碰撞反应; 7)量子 Monte Carlo; 8)密度泛函理论; 9)薄膜与表面。量子生物与量子药物研讨主题^[7]: 1)特大体系的模拟; 2)分子力学方法; 3)生物中的金属; 4)DNA 的结构; 5)NMR 结构和动力学。

从三届 Sanibel 会议的主题可以看到:量子化学被应用到研究物质的各层次结构(凝聚态、生物大分子、分子、原子、原子核和基本粒子等)和它们的相互作用(强相互作用、弱相互作用、电磁作用等),这一方面深化了人们对自然界的认识,促进了自然科学的发展,而同时使量子化学理论本身也得到了丰富和发展。

当前国际上关心的量子化学“基础理论”问题主要包括:对称性理论;多体理论;散射理论;路径积分与传播子理论等等。

1. 对称性理论^[8-13]

对于对称性的研究可以给出寻找运动规律的某些线索,限定运动方程解的形式并将解进行分类,简化计算。对称性的研究是量子化学基础理论不可缺少的部分,而核心问题就是群论在化学中的应用。

目前,人们对于时空对称性与守恒量之间的关系已有比较深刻的了解。例如,空间平移

对称性对应着动量守恒;空间转动不变性对应着角动量守恒;空间反射对称性对应着宇称守恒;时间平移对称性对应着能量守恒。然而对于内部对称性与守恒量之间的关系则远未清楚。例如,一个化学工作者关心的基本问题是:如果一个分子具有 C_n 轴对称性,那么有无守恒量与之对应呢?此外,如何利用对称性理论有效地构造波函数、选择组态、解释光谱现象、简化矩阵元的计算等,均是化学工作者感兴趣的问题。

2. 多体理论^[14~26]

多体理论是量子化学的核心问题。 n 个粒子构成的量子体系的性质,原则上由位形空间中的 n 体波函数 $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n; t)$ 描述。然而直接求解 n 粒子体系的 Schrödinger 方程是不现实的,因此人们建立了各种近似方法。当前重要的多体理论有:化学键理论(包括价键理论、分子轨道理论和配位场理论等);密度矩阵理论和密度泛函理论;二次量子化方法等。其中化学键理论的价键理论因其清晰的化学键图象,一开始就占据了化学键理论的主导地位,是定性讨论化学问题强有力的工具,被人们普遍接受。但由于定量计算上遇到困难,多年来停滞不前。近年来由于图论、群论方法的应用,又为价键法带来生机,成为人们关心的焦点^[19~21]。

由于通常的力学量算符只是单粒子和双粒子算符,因此人们可以避开波函数,求解体系的一阶和二阶约化密度矩阵,再用变分法求解诸力学量的平均值。这就是所谓的密度矩阵与密度泛函理论^[22~24]。然而,人们虽然不难建立起一阶和二阶约化密度矩阵所满足的方程,但是其边界条件不易确定。因此,边界条件问题,即所谓的 N 表示问题,就成为当前密度矩阵理论研究中的一个重要问题。

事实上,由于微观粒子具有波动性,同类粒子是不可分辨的。这性质使我们可以发展一套处理多粒子体系的有效方法——二次量子化方法。在相对论理论中,由于粒子可以产生和消灭,体系包含的粒子数是可变的,二次量子化方法过渡到量子场论,是描述量子体系的基本方法。在非相对论理论中,它也是处理多粒子问题的必要工具,大大地简化了多粒子问题的讨论,使我们可以实际地研究多粒子体系的性质。Green 函数含有最重要的物理信息^[25,26],例如基态能量和其它的热力学函数、激发态能量和寿命以及对外界微扰的线性响应等,因而,在实际处理多粒子体问题时起重要作用。

3. 散射理论^[27~31]

散射问题就是量子碰撞问题。如果粒子碰撞前后的内部状态不变则称为弹性散射,反之则为非弹性散射。散射现象的研究可以分为两部分:一是运动学部分,即在相互作用前、后的粒子;二是动力学部分,即处于相互作用中的粒子。散射理论是量子动力学的基本理论。实验上有兴趣的是从散射前($t = -\infty$)的定态 $|i\rangle$ 到散射后($t = +\infty$)的定态 $|f\rangle$ 的跃迁几率。所以,散射问题用从 $t = -\infty$ 到 $t = +\infty$ 的时间演变算符 $S = U(+\infty, -\infty)$ 来描述,构成了所谓的 S -矩阵理论。 S -矩阵给出跃迁几率、衰变几率和散射截面,甚至也能给出束缚态。 S -矩阵理论是散射理论的核心。

4. 路径积分与传播子理论^[32~36]

在量子力学的建立和发展的历史过程中, Schrödinger 从微观粒子的波粒二象性出发,应用 Hamilton 的理论,把 de Broglie 的自由粒子运动波动方程推广到有势场作用的情形。这种外推法建立的 Schrödinger 方程逻辑上不是内在统一的,和经典物理的物理原理和物理量的关系也只是形式上的对应。为了改进量子力学的理论结构,在 60 年代 Feynman 首先

提出重新用路径积分来表述量子力学,从而建立了传播子理论。和 Schrödinger 的波动力学相比,该理论的逻辑结构更为严密,同时能更明显地表示量子力学与经典力学的密切联系,便于研究经典拉氏量的对称性对量子力学的影响。路径积分与传播子理论在量子力学中的应用很值得探讨。

从计算量子化学的角度看,量子化学发展可分为三个时代。在先于计算机的第一时代期间,已经看到实验和半经验计算之间的定性符合。计算机使量子化学踏上了第二时代,从头计算的结果可以与实验半定量的符合。现在正处于量子化学第三时代的开端,当我们理论上可以达到实验的精度时,计算和实验就成为科研中不可偏废、互为补充的重要手段。为了提高计算精度,处理实际体系,当前国际上关心的量子化学“计算方法”问题主要包括:相关能的计算;相对论量子化学方法;新的数学方法的引进等等。

(1) 相关能的计算^[16, 37~53]

相关能是由于 Hartree-Fock-Roothaan 方法中采用单电子轨道形式波函数和把每个电子指定在一个特定的空间分布中所引起的。相关能与化学反应能量变化有相同的数量级,对化学反应计算尤为重要。对于动态相关效应,常见的处理方法有:组态相互作用(CI)^[37~40],相关簇(CC)理论^[41~46],多体微扰理论(MBPT)^[47~49]等。对于非动态相关效应,最有效的处理方法是多组态自洽场方法(MCSCF)^[50~53]。

CI 是目前计算相关能的主要方法:把波函数按组态展开,而把组态函数按激发程度分类,在具体计算时,由于无法展开到包含很高激发程度的组态函数,三重激发以上的组态函数都被忽略了。从物理图象上看,这相当于假定当有一对电子激发时,另一对电子无论距离多远也禁止激发。如果体系的这两部分分得很开,这显然是不合理的。因此,体系越大,CI 展开到有限级引起的误差越大,这是使 CI 展开式收敛很慢的重要原因,也是非完全 CI 展开没有大小一致性的原因。因而,怎样挑选组态函数以获得尽可能多的相关能,并满足大小一致性原理,是一个很有价值的研究方向。

将组态函数按电子相关簇展开,并把多电子相关区分为相连相关簇和不相连相关簇分别处理,这就是所谓的相关簇(CC)理论。该理论不仅有效地提高了计算的精度,也保持了计算结果的大小一致性。因为即使只考虑两体以下的直接相关,起重要作用的不相连相关簇对高激发项的贡献也被保留。因此 CC 理论是当前计算量子化学关心的焦点问题之一。如果只考虑二电子相关,就成为电子对相关理论,其中包括隔离电子对理论,独立电子对近似,准自然轨道方法和偶合电子对理论等等。

另一看好的方法是 MBPT。按照一定的作图规则,可以简化计算,且使结果有大小一致性。但它并不能解决电子相关能计算中的本质困难,即展开式收敛很慢。为了计算出全部相关能,需要展开到无穷级,因而有待于进一步探讨。

MCSCF 计算出随核间距改变而变化的那一部分相关能,因而最适宜于势能面的计算。MCSCF 把总能量同时作为组态展开系数和分子轨道的泛函变分求极值,因此,MCSCF 波函数比起含有相同数目组态函数的 CI 波函数自然精确得多。但是 MCSCF 的关键问题之一是克服发散困难。价键方法也是一种多组态自洽场方法。通过一些技巧,可以使组态函数和价键结构对应起来,既符合化学家思维,又有利于合理地选择组态,克服发散困难。因而发展价键理论有助于建立一种新的计算电子相关能的有效方法^[21]。

(2) 相对论量子化学方法^[54~75]

在非相对论量子化学中,光速 c 被看作 ∞ ,而在相对论量子化学中, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,为有限值。相对论效应可理解为光速 c 为有限值与无限值比较所产生的差异效应。对轻元素,电子速度较低,光速可看作 ∞ ;但由于电子速度随原子序数增大而显著增大,因而重元素的相对论效应显著。相对论效应分为质速校正、Darwin 校正、自旋-轨道校正、自旋-自旋相互作用以及 Breit 相互作用等。

如非相对论量子力学中的 Schrodinger 方程一样,相对论量子力学方法的出发点是 Dirac 方程。相对论量子力学方法的一个关键在于如何有效地求解 Dirac 方程,目前已有的应用于原子、分子体系的相对论量子化学方法包括:

(a) 数值的单组态以及多组态 Dirac-Fock 方法

该方法对应于非相对论的 Hartree-Fock 方法。其特点是不加任何近似地用数值方法求解 Dirac 方程^[55]。主要用于重原子的计算。

(b) 原子轨道线性组合的 Dirac-Fock 方法(DF-LCAO)

该方法类似于非相对论的 *ab initio* 方法。通过引入 LCAO 近似来求解 Dirac 方程^[56]。但是,在同样的基组下,其计算量为非相对论的 *ab initio* 方法的 20 倍。显然,该方法过分繁复的数学计算使得其具体实现对计算数学及计算设备有较高要求。

(c) Dirac-Fock 单中心展开方法(DF-OCE)

该方法由 Mackrodt 提出^[57],是应用于原子的数值 DF 方法的发展,主要用于研究氢化物分子 MH_n ,其要点是将质子势用球谐函数展开,并用数值方法解径向函数。

(d) Dirac-Slater 离散变分方法(DS-DV)

DS-DV 方法由 Rosén 和 Ellis 提出^[58],是非相对论的 DV- X_α 方法的发展。用该方法求得单电子能量或总能量可达 0.1 eV 的数值精度,故而侧重于对分子和原子的光电子能谱、光学谱以及成键分析等方面的研究^[54]。

(e) Dirac-Slater 多重散射方法(DS-MS)

对应于非相对论的多重散射的 X_α 方法^[59]。该方法已用于研究过渡金属化合物的光电子能谱及成键分析、零场分裂、超精细张量和 g 张量等。

(f) 准相对论的多重散射方法

与 DS-MS 方法相似,但是用近似的单组分 DS 方程来取代完全的、四组分的 DS 方程^[60]。

(g) 微扰的 Hartree-Fock-Slater 方法

该方法由 Amsterdam 自由大学的研究小组提出^[61],是对 Ellis 的非相对论的 DV 方法的发展(采用 Slater 交换势)。该方法用微扰法计算一级和二级相对论校正值。其优点是采用过渡态方法计算体系结合能,从而可得势能面。它同样可用于分子的成键、光电子能谱的分析,尤其长于对相对论键收缩本质的研究。

(h) 相对论赝势(RECP)方法

相对论赝势方法是考察相对论效应的一种重要而有效的方法^[62~63]。由于采用赝势取代了化学惰性的核实轨道,因而特别适用于计算多电子体系。特别将相对论效应引入赝势后,使得我们可以避开求解 Dirac 方程,而求较为简单的 Schrödinger 方程。相对论赝势可以由相对论的 Hartree-Fock 或 Dirac-Fock 原子波函数构造。其中相对论的 Hartree-Fock 方法只考虑质校正和 Darwin 校正,因而所得的只是一个自旋平均的相对论势,自旋-轨道相互作用

用需作为微扰采用半经验方法引入。另一方面, Dirac-Fock 的计算结果是自旋相关的, 因而所得的相对论势包含旋-轨耦合算符, 其优势在于可以在 MCSCF 或 CI 计算中变分式地考察旋-轨相互作用。这是近年来相对论效应研究中最活跃的研究领域。

(i) 半经验方法

除上述方法外, 还有一些由半经验的非相对论量子化学计算方法发展而来的半经验的相对论量子化学计算方法, 如相对论的 Extended Hückel Theory (REX)、准相对论的 MN-DO、CNDO、INDO 方法等^[60]。

(3) 新的数学方法的引进^[64~85]

新的数学方法的引入不仅可以改进、完善已有的量子化学计算方法, 而且可能变革旧方法, 产生新方法。微分几何学在量子理论中的应用就是一个实例。微分几何和量子理论多用微积分作工具, 一是研究几何现象, 一是研究物理现象, 但任何物理现象都在空间发生, 所以前者又是后者的基础。在广义相对论中, Einstein 把引力现象解释为 Riemann 空间的曲率性质, 把物理现象变成几何现象; 福井谦一提出内禀反应坐标 IRC 理论, 用微分几何方法建立了 IRC 满足的方程, 成为研究动态化学反应过程的有力工具。目前, 用微分几何方法研究微观反应动力学已引起国际上的广泛重视, 正在研究一种新的反应途径 Hamilton 理论。

有限元方法是求偏微分方程数值解的一个重要方法^[64,65], 是 Ritz-Galer-Kin 经典变分法与分块多项式插值法结合的产物。这种结合不仅使有限元方法保持了原有变分法的优点, 而且还兼有差分方法的灵活性。它采取单元分析、总体合成、代数解算等基本步骤, 充分发挥了划分单元在几何上所具有的灵活性, 使有限元的计算程序具备了简单通用、标准化的优点, 特别适宜研究那些物理性态、几何形状复杂的问题。基于有限元方法的原理, 建立一种新的密度泛函计算方案, 以提高总能量的计算精度, 拓宽密度泛函理论的应用领域, 是一个值得努力的方向。

化学统计力学是微观量子理论、微观结构和宏观物理、化学现象间的桥梁, 在宏观化学现象本质的理解和理论预测方面都极其重要^[66~71]。量子 Monte Carlo 法和量子分子动力学法是近年来随着大型计算机的推广应用, 而迅速发展起来的新的化学统计力学方法, 它们正被日益广泛地用于研究溶液和液态的结构和性质、非晶态固体和液晶的结构和性质、界面和表面的结构和性质、运输过程、化学反应等许多化学课题。它们和精细量子化学计算方法的结合, 有望发展成为处理大体系的有效方法。

随着向量和并行计算机的出现与应用, 并行算法已在科学计算、工程设计、数据处理和人工智能等方面的应用中发挥了重要作用。为了解决现有量子化学计算方案中存在的一些问题, 如多中心积分的计算、迭代收敛性、CI 计算效率等, 在寻找新算法的同时^[72~75], 将现有程序并行化, 适应高精度、大体系发展的要求, 有利于拓宽量子化学应用的广度和深度^[76~78]。

量子化学的中心内容就是用量子力学方法研究原子、分子和固体中电子及原子核的运动, 以阐明化学现象的规律性和本质。随着量子化学基础理论和计算方法的发展, 量子化学得到了更广泛的应用, 不但成为解释化学现象微观本质的强有力工具, 而且使得由量子化学计算来预测化合物性能的作法成为可能。随着人们认识水平向微观化的发展, 量子化学成为一切从分子水平上探讨自然界奥秘的科学的基础, 其应用范围涉及材料、能源、医药、化工

生产以及激光技术等领域。在此,我们仅就量子化学的某些重要的应用,作一粗浅的探讨。

(1) 结构与性能的关系^[79~90,2,4,6]

这一直是量子化学的主要研究领域,它涉及的范围非常广泛,从无机小分子、有机分子到高聚物和生物大分子,从人为设计的理想模型分子到实用的药物分子和材料分子等。通过结构与性能的研究,人们可以逐类地对一些化学现象进行统一的解释,得出一般性的规律,进而预言一新的化学事实,指导设计新的实验。目前国际上关心的课题主要有:重要新型无机分子、有机分子和原子簇化合物的化学键本质的研究;重金属、稀土元素化合物的成键规律;(半)导体材料、磁性材料、非线性光学材料、超导材料等功能材料的研究;范德华力和氢键在生物大分子中的作用、蛋白质和酶的结构与活性;药物的构效关系、药效作用等等。

(2) 微观化学反应的量子理论^[91~96]

对于微观化学反应机理的解释是量子化学最富有挑战性的领域。目前,人们已可以通过各种实验手段了解反应物和产物的结构信息,然而这些实验手段还不能提供有关过渡态的结构信息,因而无法提供化学反应的微观详情。对于微观化学反应机理的理解,有赖于理论工作者的努力。

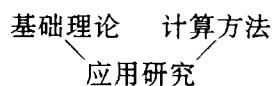
微观化学反应势能面的计算要求使用较严格的量子化学处理方法和高精度的计算。直接进行态-态反应计算的散射理论,由于计算的繁复,只能处理小分子反应体系。然而利用 IRC 理论可以直接优化反应中间体,寻找过渡态。结合反应途径 Hamilton 方法,考察沿反应途径的振动频率及几何构型的变化,可以获得反应的动态信息。

(3) 表面量子化学^[97~102]

随着多相催化、表面电化学的快速发展,表面化学已变为急需,成为一门独立的化学学科,被人们高度重视和探索研究。表面量子化学就是用量子化学方法研究表面,以及外来吸附物种与表面的键合作用。目前,表面量子化学方法可以归为两大类:一类是原子簇模型;另一类是能带模型。原子簇模型用几个按特定几何构型排布的基质原子组成的簇来类比表面,假定吸附质与簇相互作用,并按分子轨道理论或其它化学键理论成键,忽略了固体本体能带的影响。能带模型通过表面态,即表面上可利用的局部电子能级来描述表面,忽略了各种表面粒子与近邻底物原子之间的相互作用的微观细节,把吸附质看成是简单的电子给体或受体,向固体能带授受电子。一般地,应该根据研究的对象来选择模型。如果研究的是电子在固体能带与表面粒子之间的转移问题,那么能带模型是最有用的,因为它说明了电子的来源。如果期待和关心的只是局部化学作用,原子簇模型就是最有用的,因为它能说明化学结合的微观详情。但希望计算结果靠近实验,则必须在不忽略固体长程作用的基础上,同时考虑原子间的短程作用。

如果将三届 Sanibel 会议的论文按全国量子化学第 5 届学术讨论会论文集中的论文分类进行分类^[103],大致情况见表 1。

显然,随着计算机软硬件的飞速发展,量子化学的应用研究将得到更大、更快的发展。而随着应用研究向深度和广度发展,我们将遇到新要求、新问题,不断提出新概念、新思想、新模型、新方法。正如 P.O. Löwdin 教授经常提到的三角关系:



严密的理论,精细的算法,深入的应用三者的结合,才达到量子化学的完美。

表 1 Sanibel 国际研讨会与全国量化会论文分布比较

类别	Sanibel 国际研讨会						全国量化会	
	1990		1991		1992		1993	
T	21	21.7	10	12.8	17	18.9	28	12.7
C	10	10.3	13	16.4	13	14.4	24	10.9
E	21	21.7	15	19.2	11	12.2	56	25.3
M	13	13.4	7	9.0	8	9.0	30	13.6
P	6	6.2	3	3.9	7	7.8	14	6.3
S	10	10.3	7	9.0	16	17.8	23	10.4
A	15	15.5	23	29.5	18	20.0	46	20.8
合计	97	100 %	78	100 %	90	100 %	221	100 %

注:(1)每栏第一列为论文数,第二列为该类论文占全会议论文的百分比。(2) T-量子化学理论;C-量子化学计算方法;E-原子和分子的电子结构;M-微观化学反应的量子理论;P-分子光谱与谱学理论;S-固体和表面量子化学;A-催化作用、高聚物、药物及生物量子化学。

从三届 Sanibel 会议的讨论主题和论文分布情况不难看出,国际量子化学的发展趋势有:

- (1) 基础理论的研究将向更系统化的方向发展,在更高的认识水平上处理多体问题。
- (2) 量子化学计算方法将进一步发展和完善,以适应对计算的高精度和向大体系发展的要求。
- (3) 应用研究不仅注重结构与性质关联的静态研究,而且将重视碰撞、反应过程的动态研究。理论计算和现代谱学实验手段的完美结合,将对新材料合成、药物设计、催化剂筛选等方面作出重要贡献。

三、我国量子化学的研究现状

全国量子化学第 5 届学术讨论会于 1993 年 12 月 13 日~16 日在厦门大学召开。这次大会内容广泛,涉及到量子化学理论、计算方法以及量子化学在化学各领域中的应用^[93]。一方面集中反映了自 1990 年在济南召开的全国第 4 届量子化学会议三年来我国量子化学工作者的成绩,另一方面也反映出我国量子化学的研究现状:

1. 量子化学应用现状:

现代化学学科的发展趋势是合成化学、结构化学和量子化学的紧密配合并互相促进。每合成出一个新化合物都需进行一系列的结构与性能的测定;通过量子化学计算,对结构与性能的关系进行解释。通过总结规律,进而预测一些可能合成的潜在化合物。以唐敖庆、卢嘉锡、徐光宪教授为首的对原子簇电子结构拓扑规则的研究,是我国理论化学的主要特色之一。他们的研究拓宽了我们对分子结构的理解,并将对实验合成工作起建设性作用。

材料科学的蓬勃发展给理论化学带来了大量的新课题,对新的超导材料、激光材料、磁性材料等的量子化学研究当前在我国也很活跃。此外,对生物、药物大分子结构之间关联性的研究,也做了不少工作。

微观反应动力学是我国量子化学的另一活跃领域。目前在这方面的工作主要是通过寻找过渡态,依据福井谦一的 IRC 理论,探讨反应的机理。一些研究工作还进一步考察了反

应时的能量转移、产物的振动态分布、速率常数、隧道效应等,这加深了人们对反应过程的了解。值得一提的是,我们也看到了畸变玻恩近似下散射理论的应用。

表面量子化学也取得了进展。为了深入细致地考察固体缺陷和吸附现象,原子簇模型经常用来模拟大块固体,然而怎样才能获得好的‘簇表面类比’,一直是人们关心的焦点。国内的研究者在综合文献中现有的‘基态原则’、‘最低自旋态原则’以及‘键准备态原则’的基础上,提出了‘金属态原则’。金属态原则的运用使得用较小的簇即可预期有较好的簇表面类比,为进一步深入研究吸附过程、催化作用打下了良好的基础。

2. 基础理论研究现状

严格求解二体以上体系的 Schrödinger 方程一直是量子理论研究的关键。邓从豪等人的研究表明,借助于超球坐标,可以得到非相对论 Schrödinger 方程的严格解。这给最终精确求解多电子 Schrödinger 方程带来了新的希望。

群论方法的应用,是我国量化工作者的一大特长。在有关多体理论群论方法研究中,国内研究者提出了一种有效的对称群表示矩阵元计算方法,从根本上解决了多体问题群论方法中表示矩阵难以计算的困难,并揭示了对称群三种重要表示即正交表示、自然表示和半正则表示之间的有机联系;在利用准自旋群和辛群对多电子波函数进行系统分类的基础上,构造具有准自旋群和辛群对称性的完备基(QSPW),利用图论方法给出了 QSPW 向 Slater 行列式展开的一般表达式。并通过 Slater 行列式矩阵元的计算给出了 QSPW 矩阵元的计算,为研究 QSPW 的组态相互作用问题开辟了一条有效的路径。Hubbard 哈密顿对于讨论高温超导理论和凝聚态物理问题有广泛的应用。研究者们研究了 Hubbard 哈密顿的李群对称性,并讨论了这种对称性对求解 Hubbard 哈密顿的应用。

微分几何方法在微观反应动力学中的应用,国内也有报道。在力学体系的相空间中,建立反应途径哈密顿,确定它的纤维丛结构及相应的结构群,应用结构群的性质,以求给出求解化学反应途径哈密顿方程的有效方法。

3. 计算方法研究现状

经典价键理论对化学的发展曾产生的巨大推动力,促使人们不断地试图将价键理论定量化,但由于成键原子轨道间的非正交性,反对称条件导致了著名的 $N!$ 问题,致使这一工作受到了极大的阻扰。国内研究者提出的键表酉群方法采用对称群的标准投影算符 e_{11} 构造了多电子波函数,使波函数能够描述相应的价键结构。由于键表具有一定的对称性,考虑对置换群进行陪集分解,并将陪集分解技巧应用于程序编写,发展了一种效率较高的价键计算方法。因为考虑了 $N!$ 展开项之间相同因子的一次性计算,大大地提高了计算速度。通过对某些小分子体系的计算,得到了有意义的结果。

高对称性多原子分子体系的量子化学计算中的定量对称性理论一直还处于探索之中。群重叠方法从一般意义出发,以其简明的物理模型、简单的技巧,在构造对称性轨道、计算偶合系数及单粒子作用能矩阵元的对称性约化等问题上收到良好效果。作者们报告了群重叠方法对多中心矩阵元计算进行约化的成果,它的应用可以有效地减少大分子量子化学计算的计算量。

利用有限元方法发展密度泛函理论高精度计算方法与程序的研究工作正在进行中。研究者们充分发挥了有限元方法在划分单元上所具有的灵活性,对化学敏感区域做到了细分或采用更有效的逼近,有效地提高了计算精度。

由从头计算势作分子动力学模拟,以及量子化学程序向量化的报道,反映出我国计算化学正朝着高精度、大体系、大规模计算的方向发展。

四、我国量子化学发展战略探讨^[104,105]

随着科学技术的进步,化学及其相邻学科正沿着推理化、定量化和微观化的方向发展,这使得量子化学成为其它一切研究分子层次的学科的基础,成为物理化学的带头学科。我国的量子化学研究,在老一辈科学家的带领下,在国家自然科学基金委员会的大力扶持下,40多年来得到了迅速的发展,取得了令人瞩目的成绩。但也应该看到,目前我们基础理论方面的研究领域还比较狭窄,一些国际上受到重视的课题,如密度矩阵理论、二次量子化方法、格林函数与传播子理论、散射理论等,我们开展得还不够;同时国际上计算量化的重点正逐步集中到相关能问题上,但相关能计算中诸如相关簇理论等重要课题,在我国还无人问津;在量子化学应用方面,由于我们计算机硬软件整体水平较低,无法进行高精度、大体系大规模计算,我们的工作大多数仍局限于对分子成键行为的定性讨论。

要使我国的量子化学水平走在世界前列,我们应该从国情出发,结合国际上量子化学发展的趋势,确定有限目标,“集中力量,形成拳头,有所突破”。国家自然科学基金委近年来的做法很有成效,即将项目分为重大项目 and 面上项目,选择若干基础好、条件好的理科重点大学及研究所进行组合,进行重点攻关;而对面上项目采取公平竞争,择优支持的方法。这不仅充分发挥了基金的导向性,合理调整科研布局,而且有利于各科研机构充分发挥各自的优势,协同配合,促进我国量子化学事业的发展。

量子化学的终极目标是提供一种从微观层次解释实验和预测实验的科学研究手段。结合当前国情,我们认为量子化学的应用首先应得到更快、更大的发展。而量子化学的发展要以应用为目标,就一定要建立足够精度的、高效的量子化学计算方法,以及相应的量子化学基础理论。遵循国际上量子化学的发展趋势,结合我国量子化学学科的现有基础,以及学科发展和国民经济发展与高技术发展的实际需要,我国量子化学应优先和继续开展以下课题:

1. 量子化学应用

(1) 静态 结构与性能关系的研究,包括:1)重要新型无机分子、有机分子和原子簇化合物的化学键和结构规律;2)(半)导体材料、超导材料、磁性材料、非线性光学材料等功能材料;3)原子簇、表面与催化活性的关联;4)生物大分子、药物分子结构与活性、结构与药效的关系。

(2) 动态 微观反应动力学研究,包括:1)分子间相互作用力;2)分子间相互碰撞;3)分子间相互反应;过渡态、位能面、反应途径等;4)吸附与催化过程;5)振动激发态与局域模。

2. 量子化学基础理论

(1) 群论方法及其应用

(2) 现代价键理论

(3) 密度矩阵与密度泛函理论

(4) 二次量子化方法

3. 量子化学计算方法

(1) 高精度量子化学计算方法研究,包括:1)相关能效应;2)相对论效应;3)高精度密

度矩阵方法。

(2) 大体系量子化学计算方法的研究, 包括: 1) 生物大分子体系的计算方法; 2) 凝聚态物质、表面量子化学计算方法; 3) 量子统计方法的研究: 量子 Monte Carlo、分子动力学等。

(3) 高速度量子化学计算方法的研究, 包括: 1) 群论方法的应用; 2) 计算机算法的改进: 向量化、并行化算法的应用等。

致谢: 厦门大学化学系量子化学教研室其他教师参与本文讨论, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 徐光宪, 自然科学学科发展战略调研报告, 物理化学, 科学出版社, 北京, 1994, xvi.
- [2] *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Sym.*, **1990**, 24.
- [3] *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biology Sym.*, **1990**, 17.
- [4] *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Sym.*, **1991**, 25.
- [5] *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biology Sym.*, **1991**, 18.
- [6] *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Sym.*, **1992**, 26.
- [7] *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biology Sym.*, **1992**, 19.
- [8] Haser M, Almlof J, Feyereisen M W, *Theor. Chim. Acta*, **1991**, 79, 115.
- [9] Weiss H, Ahlrich R, Haser M, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 1262.
- [10] Hoollauer E, Dupuis M, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 5220.
- [11] Andre J-M, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 65.
- [12] Villaveces C J L, Daza C E E, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 97.
- [13] Stanton J F, Gauss J, Bartlett R J, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 4334.
- [14] 唐敖庆等, 配位场理论, 科学出版社, 北京, 1979.
- [15] 唐敖庆等, 量子化学, 科学出版社, 北京, 1982.
- [16] 徐光宪等, 量子化学(中), 科学出版社, 北京, 1985.
- [17] Schaefer H F, *Quantum Chemistry*, Carehdoh Press, **1984**.
- [18] Fetter A L, Walecka J D, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill, New York, **1971**.
- [19] McWeeny R, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 733.
- [20] *Advance in Valence Bond Theory*, Special issue in *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1991**, 222.
- [21] Zhang Q, Li X, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **1989**, 198, 413.
- [22] Slamet M, Sahni V, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, Sym26, 333.
- [23] Csavinsky P, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, Sym26, 371.
- [24] Glossman M D, Rubio A, Balbas L C, Alonso J A, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, Sym26, 347.
- [25] Cederbaum L S, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 393.
- [26] Malinsky J, Magarshak Y, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 183.
- [27] Zielke A, Scheid W, *J. Phys.*, **1992**, A25, 1383.
- [28] Jaquet R, Schnupf U, *Chem. Phys.*, **1992**, 165, 287.
- [29] Miller W H, *Accounts of Chem. Res.*, **1993**, 26, 174.
- [30] Yamani H A, Abdelmonem M S, *J. Phys.*, **1994**, A27, 5345.
- [31] Shin S, Light J C, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 2836.
- [32] Feynman R P, Hibbs A R, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New York, **1965**.
- [33] Schulman L S, *Techniques and Applications of Path Integration*, Wiley, New York, **1981**.
- [34] Linderberg J, Ohrn Y, *Propagators in Quantum Chemistry*, Academic, New York, **1973**.
- [35] Ohrn Y, Born G, *Adv. Quantum Chem.*, **1981**, 13, 1.
- [36] Ortiz J V, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, Sym26, 1.

- [37] Duch W, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 683.
- [38] Meller J, Heully J L, Malrieu J P, *Chem. Phys. Letters*, **1994**, 218, 276.
- [39] Fink R, Staemmler V, *Theor. Chim. Acta*, **1993**, 87, 129.
- [40] Daudey J P, Heully J L, Malrieu J P, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 1240.
- [41] Bartlett R J, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 1697.
- [42] Purvis G D, Bartlett R J, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 76, 1910.
- [43] Nooijen N, Snijders J G, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, Sym26, 55.
- [44] Szalay P G, Bartlett R J, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, Sym26, 85.
- [45] Kcuseria G E, Bartlett R J, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, Sym26, 107.
- [46] Knowles P J, Hampel C, Werner H J, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 5219.
- [47] Avgoustoglou E, Johnson W R, Plante D R, Sapirstein J, Sheinerman S, Blundel S A, *Phys. Rev.*, **1992**, A46, 5478.
- [48] Lauderdale W J, Stanton J F, Gauss J, Watts J D, Bartlett R J, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 6606.
- [49] Dietz K, Schmidt C, Warken M, Hess B A, *J. Phys.*, **1993**, B26, 1885.
- [50] Zhou T J, Liu A M, *Theor. Chim. Acta*, **1994**, 89, 137.
- [51] Zaitsevskii A, *Chem. Phys. Letters*, **1994**, 228, 458.
- [52] Engels B, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 1380.
- [53] Roos B O, *Advances in Chemical Physics*, V69, (ed. Lawley K P), Wiley, New York, **1987**, 339.
- [54] Pyykkö P, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563 and references therein.
- [55] Grant I P, *Adv. Phys.*, **1970**, 19, 747.
- [56] Kim Y-K, *Phys. Rev.*, **1967**, 17, 154.
- [57] Mackrodt W C, *Mol. Phys.*, **1970**, 18, 697.
- [58] Rösen A, Ellis D E, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 3039.
- [59] Case D A, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1982**, 33, 151 and references therein.
- [60] Cook M, Case D A, *QCPE*, **1983**, 3, Program 466.
- [61] Snijders J G, Baerends E J, Ros P, *Mol. Phys.*, **1979**, 38, 1909.
- [62] Balasubramanian K, Pitzer K S, *Adv. Chem. Phys.*, **1987**, 67, 287 and references therein.
- [63] Christiansen P A, Elmer W C, Pitzer K S, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1985**, 36, 407.
- [64] Neto J J S, Padkjaer S B, Linderberg J, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 467.
- [65] Linderberg J, Padkjaer S B, Ohrn Y, Vessal B, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 6254.
- [66] Tully J C, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 299.
- [67] Alexander S A, Coldwell R L, Aissing G, Thakkar A J, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, Sym26, 213.
- [68] Reynolds P J, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 679.
- [69] Karo A M, Deboni T M, Hardy J R, Weiss G A, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 277.
- [70] Maynau D, *Theor. Chim. Acta*, **1993**, 85, 271.
- [71] Miralles J, Castell O, Caballol R, Malrieu J P, *Chem. Phys.*, **1993**, 172, 33.
- [72] Povill A, Rubio J, Illas F, *Theor. Chim. Acta*, **1992**, 82, 229.
- [73] Poshusta R D, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 225.
- [74] Jones H W, Etemadi B, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 405.
- [75] Morales J, Pena J J, Sanches M, Lopez-bonilia J, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 155.
- [76] Windus T L, Schmidt M W, Gordon M S, *Theor. Chim. Acta*, **1994**, 89, 77.
- [77] Maynan D, Henlly J L, *Chem. Phys. Letters*, **1992**, 187, 295.
- [78] Bendazzoli G L, Evangelisti S, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 3141.
- [79] Friedman P, Ferris K F, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 843.
- [80] Lipscomb W N, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 1.
- [81] Norman M R, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 431.
- [82] Jones R O, Hohl D, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 141.

- [83] Karpfen A, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 129.
- [84] Wilson T W, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 187.
- [85] Schwarz K, Blaha P, Draxl C A, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 339.
- [86] Krishna K M, Pai U A, Marathe V R, Sharon M, Mishra M K, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 419.
- [87] Reed L H, Allen L C, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 489.
- [88] Bendale R D, Baker J D, Zerner M C, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 557.
- [89] Morales J, Bonilla-Marin M, Langagne A, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 659.
- [90] Lohr L L, *Int. J. Quantum Chem.*, **1991**, Sym25, 121.
- [91] Arteca G A, Mezey P G, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 1.
- [92] Czerminski R, Elber R, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 167.
- [93] Simons J, Nichols J, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 263.
- [94] Miller W H, Handy C N, Adams J E, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 99.
- [95] Clary D C, *The Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Reidel Dordrecht, **1986**.
- [96] Baker J, *J. Comp. Chem.*, **1987**, 8, 563.
- [97] Kunz A B, *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, Sym24, 607.
- [98] Nakatsuji H, *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, Sym26, 725.
- [99] Pisani C, Dovesi R, Sanders V R, Roetti C, *Lecture Notes in Chemistry*, 48: *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg, **1988**.
- [100] Whitten J L, Pakkanen T A, *Phys. Rev.*, **1990**, B21, 4357.
- [101] Panas I, Siegbahn P E M, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 4625.
- [102] 徐昕, 王南钦, 张乾二, 化学通报, **1994**, (4), 21.
- [103] 全国量子化学第五届学术讨论会论文集, **1993**, 12.
- [104] 唐敖庆, 化学通报, **1982**, (9), 30.
- [105] 李前树, 自然科学学科发展战略调研报告, 物理化学, 科学出版社, 北京, **1994**, 53~66.